

PA6/POE-g-MAH/纳米 BaSO₄ 三元复合体系增韧研究

王三昭 丁 筠 郭 婷 林光强 冯炎聪 程晓静 乔 辉 吴立峰

(北京化工大学,北京 100029)

摘要 采用纳米 BaSO₄及马来酸酐接枝乙烯-辛烯共聚物(POE-g-MAH)对聚酰胺(PA)6进行增韧改性,研究了 PA6/POE-g-MAH 共混体系的脆韧转变,讨论了纳米 BaSO₄的用量对 PA6/POE-g-MAH 脆韧转变体系的增韧作用。结果显示,当 POE-g-MAH 质量分数为 10%~20% 时,PA6/POE-g-MAH 共混体系发生脆韧转变,纳米 BaSO₄对 PA6/POE-g-MAH (85/15) 脆韧转变体系的增韧效果明显,并且对材料的拉伸性能影响不大。

关键词 PA6/POE-g-MAH/纳米 BaSO₄ 共混体系 脆韧转变 增韧

共混物的脆韧转变是设计制备高韧聚合物及探索新的增韧途径的理论基础,对聚合物的改性具有重要的意义^[1-4]。共混物的损伤区是由银纹损伤区和剪切屈服损伤区组成的,当剪切屈服损伤区在整个损伤区中所占比例达到一定值后,共混物发生脆韧转变^[5]。

聚酰胺(PA)由于低温和干态下冲击性能差、吸水率大等缺点,限制了其更广泛的应用^[6]。随着聚合物合金技术和反应增容技术的发展,已成功利用通用的弹性体如三元乙丙橡胶(EPDM)、乙丙橡胶(EPR)、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯三元共混物(SBS)、氢化苯乙烯-丁二烯-苯乙烯三元共混物(SEBS)等对 PA6 进行改性制备了增韧和超韧 PA6 合金^[7]。

聚合物/弹性体/无机刚性粒子三元复合体系中,由于各组分之间相互作用力的不同,作为分散相的弹性体和无机刚性粒子在聚合物基体中的分布形态、无机刚性粒子在聚合物和弹性体相中的分配比及分散性是决定复合材料性能的主要因素。目前,关于 PA6/弹性体、PA6/无机纳米粒子等两元体系的研究很多,而聚合物/弹性体/无机纳米粒子三元体系的研究大都是基于聚丙烯(PP)体系,对于 PA6/弹性体/无机纳米粒子三元体系的研究鲜见文献报道。由于乙烯-辛烯共聚物(POE)是一种非极性的聚合物,其与极性很强的 PA6 的相容性很差,可引入马来酸酐接枝 POE(POE-g-MAH)来增加两者的相容性。笔者主要研究 POE-g-MAH 含量对 PA6/POE-g-MAH 复合材料脆韧转变的影响及纳米 BaSO₄对脆韧转变体系的力学性能的影响。

1 实验部分

1.1 原材料

PA6: 1013B, 日本宇部株式会社;

POE-g-MAH: HZPA101, 大连海州化工有限公司;

司;

纳米 BaSO₄: Cmb-600, 上海安亿纳米材料有限公司。

1.2 仪器与设备

双螺杆挤出机: KS-20 型, 江苏昆山科信橡塑机械有限公司;

注塑机: HTF120X2, 宁波海天集团股份有限公司;

恒温箱: SPX-150B 型, 上海实验仪器总厂;

冲击试验机: P/N 6957 型, 意大利 CEAST 公司;

万能试验机: BDY3-XWW-20 型, 承德市金建检测仪器有限公司;

扫描电子显微镜(SEM): S4700 型, 日本日立公司。

1.3 试样制备

将 PA6 置于 85℃ 恒温箱中干燥 12 h。将 PA6、POE-g-MAH、纳米 BaSO₄按比例混合,在双螺杆挤出机中熔融挤出造粒。将所得粒料于 85℃ 恒温干燥 12 h 后,在注塑机上注射成型标准试样。

1.4 性能测试

拉伸性能按 GB/T 1040-1992 测试;冲击性能按 GB/T 1043-1993 测试。

试样的冲击断面经喷金后用 SEM 观察断面形貌。

2 结果与讨论

2.1 PA6/POE-g-MAH 复合材料脆韧转变体系的建立

图 1 示出 POE-g-MAH 含量对 PA6/POE-g-MAH 缺口冲击强度的影响。由图 1 可知,随着 POE 含量的增加,PA6/POE-g-MAH 共混物的冲击强度呈现

上升趋势。当 POE-g-MAH 的质量分数为 0 ~ 10% 时, PA6/POE-g-MAH 的缺口冲击强度随 POE-g-MAH 含量的增加而缓慢上升, 当 POE-g-MAH 的质量分数为 10% 时, 共混物的缺口冲击强度为 19.6 kJ/m², 是纯 PA6 的 4 ~ 5 倍, 此时试样呈现脆性断裂。当 POE-g-MAH 质量分数为 10% ~ 20% 时, PA6/POE-g-MAH 共混物的缺口冲击强度陡然上升, 试样发生脆-韧转变, 呈现韧性断裂。其原因为: 在强剪切作用下, PA6 与 POE-g-MAH 充分接触, POE-g-MAH 的马来酸酐基团与 PA6 的端氨基官能团发生化学反应生成了接枝共聚物, 在 PA6 和 POE-g-MAH 两相间形成了新的界面黏结层, POE-g-MAH 和 PA6 两相之间的界面厚度增加, 黏结力增大。随着 POE-g-MAH 含量的增加, POE-g-MAH 和 PA6 两相之间界面黏结层厚度增加, 使得两相间的相互作用增大, 在受到外力冲击时, 使得 POE-g-MAH 粒子很难从 PA6 基体中拔出。另外, POE-g-MAH 与 PA6 发生反应生成的接枝共聚物成为 PA6 与 POE 两相间的增容剂, 促进了弹性体的分散, 并且充当了乳化剂, 抑制了分散相粒子的聚集, 降低了界面张力, 使得共混体系的分散相 POE 粒子在连续相中分散细化。在外力的作用下, 这些分散相粒子一方面吸收一部分冲击能, 另外又能诱发其周围的基体产生银纹和剪切带, 因而粒子数量的增加使得体系能吸收更多的冲击能, 并且诱发更多的银纹和剪切带, 从而使共混体系的韧性得到大幅度地提高。

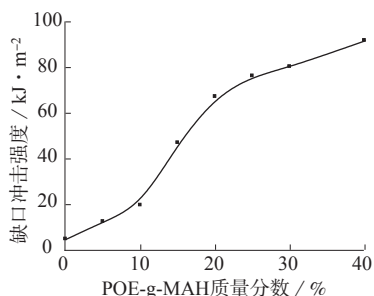


图1 POE-g-MAH 含量对 PA6/POE-g-MAH 缺口冲击强度的影响

图2示出 POE-g-MAH 含量对 PA6/POE-g-MAH 共混物拉伸性能的影响。从图2可以看出, 随着 POE-g-MAH 含量的增加, PA6/POE-g-MAH 共混物的拉伸强度呈现下降的趋势, 这是由于分散相 POE-g-MAH 的拉伸强度小于 PA6 基体的拉伸强度, 所以随着 POE-g-MAH 含量的增加, 拉伸强度下降。

2.2 纳米 BaSO₄ 含量对脆韧转变体系冲击强度的影响

无机刚性粒子增韧对基体的要求是: 基体必须

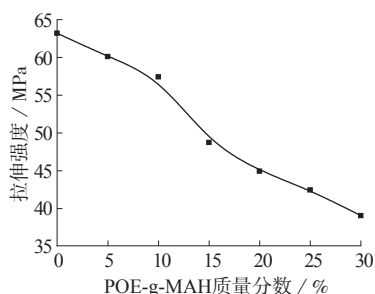


图2 POE-g-MAH 的含量对 PA6/POE-g-MAH 拉伸强度的影响

是具有一定韧性的准韧性基体。与弹性体增韧相比, 刚性粒子增韧的优势是在提高材料冲击性能的同时, 不降低材料的强度和刚性, 使其加工流动性和耐热变形性也得到提高, 使材料更进一步高性能化, 并能降低成本, 扩大应用领域。笔者选取 POE-g-MAH 质量分数为 10% ~ 15% 时的脆韧转变 PA6/POE-g-MAH 体系即预增韧体系为基础, 选用纳米 BaSO₄ 作为无机刚性粒子对体系进行增韧, 目的是使体系获得更高的韧性, 同时不损失强度。

图3示出纳米 BaSO₄ 含量对 PA6/POE-g-MAH 脆韧转变体系简支梁缺口冲击强度的影响。

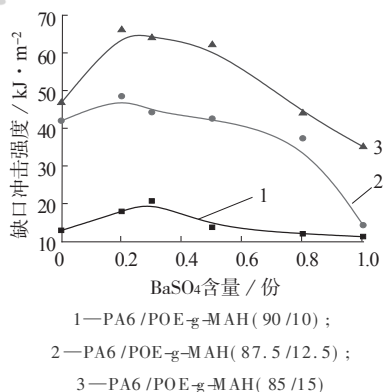


图3 纳米 BaSO₄ 含量对 PA6/POE-g-MAH/纳米 BaSO₄ 复合材料冲击性能的影响

从图3可以看出, 当 PA6、POE-g-MAH 的质量比为 85/15、87.5/12.5、90/10 时, 复合材料的冲击强度均随着纳米 BaSO₄ 含量的增加呈先增大后减小的趋势。向 PA6/POE-g-MAH(90/10) 体系中加入 0.3 份的纳米 BaSO₄ 后, 缺口冲击强度达到 20.91 kJ/m², 比纯 PA6 提高了 4.6 倍, 比 PA6/POE-g-MAH(90/10) 体系提高了 1.32 kJ/m², 整个体系仍然为脆性材料, 弹性体和刚性粒子协同增韧效果不明显。原因可能是 PA6/POE-g-MAH 预增韧体系的韧性不够, 此时刚性粒子的增韧效果不明显。向 PA6/POE-g-MAH(87.5/12.5) 体系中加入 0.2 份的纳米 BaSO₄, 材料的缺口冲击强度提高到 48.91 kJ/

m^2 ,比纯 PA6 提高了 10.7 倍,比 PA6/POE-g-MAH (87.5/12.5) 体系提高了 6.56 kJ/m^2 ,在此体系中,材料的整体冲击强度已经达到一个比较高的水平,刚性粒子增韧效果比 PA6/POE-g-MAH (90/10) 体系明显提高。向 PA6/POE-g-MAH (85/15) 体系中加入 0.2 份的纳米 BaSO_4 后,缺口冲击强度达到 66.68 kJ/m^2 ,比纯 PA6 提高了 14.6 倍,比 PA6/POE-g-MAH (85/15) 体系提高了 15.47 kJ/m^2 ,此体系的冲击强度大幅度上升,达到超韧水平,弹性体和刚性粒子具有明显的协同增韧作用。原因可能是 PA6/POE-g-MAH (85/15) 预增韧体系具有一定韧性,达到了刚性粒子增韧对基体的要求。

2.3 纳米 BaSO_4 含量对脆韧转变体系拉伸强度的影响

图 4 示出纳米 BaSO_4 含量对 PA6/POE-g-MAH (85/15) / 纳米 BaSO_4 复合材料拉伸强度的影响。

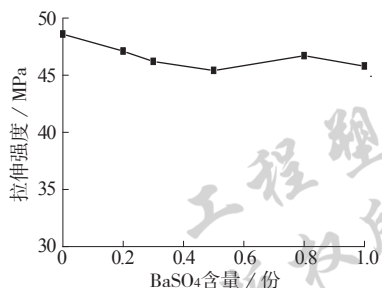


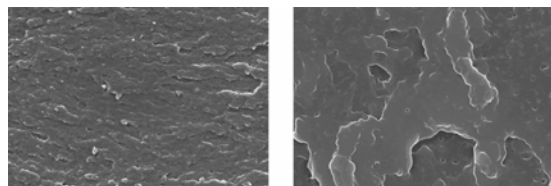
图 4 纳米 BaSO_4 含量对 PA6/POE-g-MAH (85/15) / 纳米 BaSO_4 复合材料拉伸强度的影响

从图 4 可以看出,在一定含量范围内,纳米 BaSO_4 对 PA6/POE-g-MAH (85/15) 共混物的拉伸强度影响不大,与未添加纳米 BaSO_4 的体系相比,变化不到 6%,基本维持稳定。这说明纳米 BaSO_4 在大幅度增加 PA6 韧性的同时,对基体材料的拉伸性能没有大的影响,这一点充分体现了刚性粒子增韧的优越性。

2.4 PA6/POE-g-MAH/纳米 BaSO_4 复合材料的微观形态

图 5 示出 PA6/POE-g-MAH (85/15) 和 PA6/POE-g-MAH / 纳米 BaSO_4 (85/15/0.2) 复合材料的 SEM 照片。由图 5 可以看出,PA6/POE-g-MAH (85/15) 的冲击断面粗糙,表现出一定的韧性断裂特征;加入 0.2 份的纳米 BaSO_4 后,断面呈现更为明显的韧性断裂特征,有大量韧窝产生并出现拉丝现象,断

裂应变较大,表明材料断裂过程中产生许多新的表面,吸收大量能量,提高了材料的冲击性能,这与力学性能测试结果相符。



(a) (b)

a—PA6/POE-g-MAH (85/15) ;

b—PA6/POE-g-MAH / BaSO_4 (85/15/0.2)

图 5 PA6/POE-g-MAH / 纳米 BaSO_4 复合材料断面的 SEM 照片

3 结论

(1) 当纳米 POE-g-MAH 的质量分数为 10% ~ 20% 时,PA6/POE-g-MAH 共混物的缺口冲击强度显著上升,材料发生脆-韧转变。

(2) 纳米 BaSO_4 对 PA6/POE-g-MAH (85/15) 脆韧转变体系的增韧效果明显,并且与弹性体 POE-g-MAH 起到了明显的协同增韧作用。

(3) 纳米 BaSO_4 在大幅度增加 PA6/POE-g-MAH (85/15) 脆韧转变体系韧性的同时,对基体材料的拉伸性能没有大的影响。

(4) PA6/POE-g-MAH/纳米 BaSO_4 复合材料的 SEM 照片表现出非常明显的韧性断裂特征,有大量的韧窝产生。

参考文献

- [1] Van Mel Ick H G H, Govaert L E. Prediction of brittle to ductile transitions in polystyrene[J]. Polymer, 2003, 44: 457 - 465.
- [2] Jiang W, Tjong S C. Brittle-tough transition in PP/EPDM blends: effects of interparticle and tensile deformation speed[J]. Polymer, 2000, 41: 3479 - 3482.
- [3] Jiang W, Yu D H. Brittle-ductile transition of particle toughened polymers: influence of the matrix properties[J]. Polymer, 2004, 45: 6427 - 6430.
- [4] Huang L, Pei Q W. Brittle-ductile transition in PP/EPDM blends: Effect of notch radius[J]. Polymer, 2003, 44: 3125 - 3131.
- [5] 熊玉竹,于杰,王超先,等. PA6/ POE-g-MAH 共混物在缺口冲击与缺口拉伸实验中的脆韧转变[J]. 高分子材料科学与工程, 2009, 25(9): 117 - 120.
- [6] 于中振,欧玉春. 尼龙 6/(乙烯-辛烯) 共聚物弹性体的流变及结晶行为[J]. 高分子学报, 1999(3): 377 - 380.
- [7] 张景春,谢续明,郭宝华. 多组分单体接枝聚丙烯/尼龙 6 反应共混物结晶行为研究[J]. 高分子学报, 2002(3): 282 - 286.

STUDY ON TOUGHENING OF PA6/POE-g-MAH/NANO BaSO_4 BLENDS

Wang Sanzhao, Ding Yun, Guo Ting, Lin Guangqiang, Feng Yancong, Cheng Xiaojing, Qiao Hui, Wu Lifeng

(Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

ABSTRACT POE-g-MAH and nano BaSO₄ were used to toughen PA6, and the brittle-ductile transition of PA6/POE-g-MAH blends was studied. The toughness effects of different contents of nano BaSO₄ on the PA6/POE-g-MAH blends was also discussed. Results showed that brittle-ductile transformation produced when the content of POE-g-MAH was between 10% - 20%, the notched impact strength of composites increased greatly, while the tensile strength remained.

KEYWORDS PA6/POE-g-MAH/nano BaSO₄ blends, brittle-ductile transformation, toughness

通货膨胀对我国塑料企业的影响及规避措施

中国劳动力成本上升快速,已是一个不争的事实。今春各地的“用工告急”和随之而来的“加薪招工”在某种程度上似乎更加放大了劳动力成本对物价的影响。在通胀时代,普通消费者对产品价格十分敏感,塑料企业不得不接受强势客户的压价;在这种压力之下,塑料企业通常只会通过降价提升销售额和市场占有率。

慧聪网就通货膨胀对塑料企业造成了哪些影响做了调查,调查结果显示,通胀对塑料企业的影响有几点:①原材料价格上升,原材料运输成本上升;②员工成本上升,抑或是难以招到合适的员工;③通货膨胀使企业成本上升;④客户压价;⑤其他影响通胀的风险。

如果通货膨胀再进一步上升,国家会进一步出台更多严厉政策控制通胀,这必然会使塑料企业的利润被压缩,甚至出现负利润。加上我国二元经济特有现象产生的国有企业资金充足,融资渠道多等特点,一些塑料企业必须准确判断能否持续经营,或是自身能力有效生存的环境已经不存在,采取有效的措施避免这种风险。

由于物价上涨,导致企业在生产产品的过程中外购原材料价格上涨,产品生产成本中的原材料费也就上升,生产工人增加工资、加发奖金、消费基金过快增长,导致产品成本中的人工费增加。在通货膨胀和人民币升值的双重背景下,国内塑料企业可以有更好的机会参与国际并购,从而做强做大。只要充分认识我国目前通货膨胀的特点和对塑料企业的影响,结合企业自身条件,采取有效的应对措施,就可以转危为机。那么塑料企业如何应对通货膨胀对企业的影响呢?

应对通货膨胀塑料企业可采取以下几点措施:①塑料企业应适当提高产品价格,通过改变产品部分或全部性能、包装、品质等,在提高产品附加值的情况下变相提价。通过涨价可以把生产资料价格的上涨转移到消费价格中;②塑料企业应适当囤积原材料,但也不宜囤积过多的原材料,因为此次通货膨胀是有阶段性的,原材料不会持续长时间的上涨;③塑料企业应注意加强对应收账款的收款工作,也要改进企业销售的付款方式,以减少通货膨胀带来的应收账款贬值的损失;④塑料企业应参与国际重组与并购;⑤塑料企业应创新融资方式,成立互相担保的信用共同体;发行企业债券也是具备条件的公司的一种选择。

通货膨胀是经济发展过程中不可避免的现象,企业不可能逃避,只能去适应。然而,塑料是石油和天然气为主要原料的,成本上涨肯定引发成品上涨。面对已经存在的巨大的流动性,只能是增加百姓收入—控制物价—增加百姓收入—

控制物价……这样反复推进,直至消化通胀,对于沉疴之疾,只能如此慢作调理。也就是说原油与塑料的这种背离走势只会出现在短时期内。塑料企业只要能够认清形势,趋利避害,就可以把通货膨胀的影响变到最小的程度。(慧聪网)

全球色母料销售到2017年将达80亿美元

近日,市场调研出版公司 GlobalIndustry Analysts 公司 (GIA) 发布了一项有关色母料的全球调研报告,预计到2017年全球色母料市场销售额将达到82.5亿美元。GIA在报告中称,技术上的进步赋予聚合物以理想的颜色和物理特性,同时又降低了生产成本,这将在中长期有力“促进”市场增长,特别是推动最终用户行业对功能更强大的高性能产品的需求增长。(中聚网)

聚丙烯行业的供需缺口仍然存在

据相关统计数据显示,2010年,我国聚乙烯产量约为986万t,同比增长了28.6%;聚丙烯产量约为917万t,同比增长了13.5%。

中投顾问化工行业研究员常轶智指出,虽然近年来我国的聚丙烯产量逐年出现了增长,但是由于下游需求较为旺盛,我国的聚丙烯消费量增长十分迅速,现在我国每年仍然需要进口大量的聚丙烯产品。据相关数据显示,2010年,我国初级形状的聚丙烯累计进口量大约为386.91万t。

目前,聚丙烯主要应用于薄膜、管材、电器等领域。近年来,由于新型催化剂的不断推出和聚合工艺水平的提高,聚丙烯深加工产品日益增多,这大大扩大了聚丙烯的应用空间,从而使得聚丙烯的消费量增长十分迅速。据相关统计数据显示,2000~2010年,我国聚丙烯的需求复合增长率约为11%左右。预计2010~2012年,我国聚丙烯的需求增长大约为6%左右;2013~2015年的增速约为5%~7%左右。

而在产能扩张方面,目前由于国内丙烯产能扩张受限,聚丙烯产能的增长也受到了限制,近年来我国聚丙烯产能的增速远不及国内聚丙烯需求量的增长。据相关数据显示,预计到2015年,我国聚丙烯的表现需求量大约为2100万t,当量消费量将达2600万t左右;而我国聚丙烯的产能大约为1698万t左右。由此可见,由于产能增长速度相对较慢,我国聚丙烯行业仍然存在较大的供需缺口。

中投顾问发布的《2010-2015年中国石油化工行业投资分析及前景预测报告》显示,目前,丙烯主要用于生产聚丙烯、丙烯腈、环氧丙烷和异丙苯等产品。其中,聚丙烯是丙烯的第一大消费领域,其对丙烯的需求量大约占丙烯总需求量的2/3。近年来,我国聚丙烯产品的需求增长十分迅速。

(中聚网)